

Block copolymer and process for preparing it

Patent number: DE3737439
Publication date: 1989-02-09
Inventor: ZAZZETTA ALESSANDRO (IT); CUSTRO SERGIO (IT); AGOSTINIS ENRICO (IT)
Applicant: ENICHEM ELASTOMERS (IT)
Classification:
- international: C08F4/48; C08F297/04
- european: C08F297/04
Application number: DE19873737439 19871104
Priority number(s): IT19870021563 19870731

Also published as:

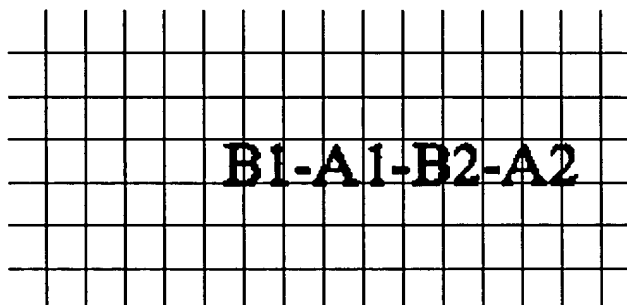
 US4874821 (A1)
 NL8702674 (A)
 GB2207679 (A)
 FR2618788 (A1)
 FI874912 (A)

more >>

Abstract not available for DE3737439

Abstract of corresponding document: **US4874821**

A linear copolymer constituted by four alternating blocks: B1-A1-B2-A2 wherein: B1 and B2 are polydienic blocks, and preferably polybutadiene blocks, and A1 and A2 are polyvinylaromatic, and preferably polystyrene blocks; which polymer has a weight average molecular weight of from 30,000 to 250,000, and a global content of monomer dienic units of from 40 to 80% by weight, wherein the weight average molecular weight of B1 block is comprised within the range of from 0.1 to 0.5 times the weight average molecular weight of B2 block, and the weight average molecular weight of A1 block is comprised within the range of from 0.25 to 2.0 times the weight average molecular weight of A2 block, and which contains between B1 and A1 blocks a copolymeric moiety formed by randomly linked monomer dienic and vinylaromatic units; is endowed with a desired balance of mechanical characteristics, rheologic characteristics and characteristics of thermooxidative resistance. The process to prepare such a block copolymer is disclosed.



Block copolymer and process for preparing it

Description of DE3737439

Die Erfindung betrifft Block-Copolymere aus abwechselnd Dien- und vinylaromatischen Blöcken, welche sich durch einen sehr erwünschten Ausgleich mechanischer Eigenschaften, rheologischer Eigenschaften und Widerstandsfähigkeit gegenüber Oxidation in der Wärme auszeichnen.

Die anionische Polymerisation entsprechender Monomere in Gegenwart von Metallalkyl oder Metallaryl als Katalysatoren zu lebenden Polymeren ist bekannt (M. Swarc, "Carbanions, Living Polymers und El. Transfer Processes"; Interscience Publishers, J. Wiley und Sons, New York, 1956).

Nach den Verfahren zur Herstellung lebender Polymerer ist es möglich, sowohl lineare als auch verzweigte Block-Copolymere, insbesondere solche mit Polybutadien- und Polystyrolblöcken, herzustellen (US-PS 30 78 254, 32 44 644, 32 65 765, 32 80 084, 35 94 452, 37 66 301 und 39 37 760).

Diese Block-Copolymeren werden in grossem Umfang angewandt, z. B. in der Klebstofftechnik, zusammen mit Bitumina, in verschiedenen Kunststoffmaterialien, für Schuhzeug und dergleichen.

Ein Hauptproblem bei derartigen Block-Copolymeren besteht in der Schwierigkeit, einen guten Ausgleich zwischen den rheologischen Eigenschaften, den mechanischen Eigenschaften und der Oxidationsbeständigkeit in der Wärme zu erreichen. So besitzen z. B. die bekannten A-B-A-Block-Copolymeren (Polystyrol, Polybutadien, Polystyrol) gute mechanische Eigenschaften, jedoch ist die Widerstandsfähigkeit gegen Oxidation in der Wärme nur mässig. Darüberhinaus ist die Viskosität dieser Copolymeren sowohl in der Schmelze als auch in der Lösung eher hoch, so dass diese oft zu Schwierigkeiten bei der Verarbeitung und Umformung führen können.

Andererseits ist es bekannt, dass lineare (AB)₂-Block-Copolymere, enthaltend Polybutadienblöcke der gleichen Grössenordnung wie die anderen Blöcke, im allgemeinen eine gute Oxidationsbeständigkeit in der Wärme und gute rheologische Eigenschaften, jedoch nur sehr mässige mechanische Eigenschaften, zeigen. Ähnlich liegt die Situation bei linearen Copolymeren (AB)_n, worin n eine ganze Zahl >2 ist und bis zu 10 reichen kann.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, Block-Copolymere mit ausgeglichenen Eigenschaften herzustellen.

Die erfindungsgemässen linearen Copolymeren bestehen aus abwechselnd Polybutadien- und Polystyrolblöcken bestimmter Struktur und Verteilung der einzelnen Blöcke, was zu einem unerwarteten Ausgleich der Eigenschaften führt.

Die erfindungsgemässen linearen Block-Copolymeren weisen vier aufeinanderfolgende Blöcke auf, die durch die Formel: B₁-A₁-B₂-A₂ gekennzeichnet werden können, worin B₁ und B₂ Polydienblöcke und A₁ und A₂ polyvinylaromatische Blöcke sind und die mittlere Molekulargewichte zwischen 30 000 und 250 000 besitzen, wobei der gesamte Anteil an monomeren Dieneinheiten 40 bis 80 Gew.-% beträgt. Das mittlere Molekulargewicht des Blocks B₁ soll das 0,1- bis 0,5fache des mittleren Molekulargewichts des Blocks B₂ ausmachen und das mittlere Molekulargewicht des Blocks A₁ soll das 0,25- bis 2fache des mittleren Molekulargewichts des Blocks A₂ sein. Zwischen den Blöcken B₁ und B₂ soll sich ein copolymeres Segment aus statistisch verteilten monomeren Dien- und vinylaromatischen Einheiten befinden. Diese erfindungsgemässen Block-Copolymeren zeigen den gewünschten Ausgleich der mechanischen und rheologischen Eigenschaften mit der Widerstandsfähigkeit gegen Oxidation in der Wärme.

Bei den bevorzugten Copolymeren nach der Erfindung gilt folgendes:

- a) B₁ und B₂ sind Polybutadienblöcke, während A₁ und A₂ Polystyrolblöcke sind;
- b) das mittlere Molekulargewicht des Copolymeren B₁-A₁-B₂-A₂ liegt zwischen 50 000 und 150 000;
- c) der Gesamtanteil an Dien-Einheiten in einem Copolymeren liegt zwischen 50 und 70 Gew.-%;
- d) das mittlere Molekulargewicht von B₁ liegt zwischen dem 0,1- bis 0,3fachen des mittleren Molekulargewichts von B₂ und

e) das mittlere Molekulargewicht von A1 liegt zwischen dem 0,5- bis 1,5fachen des mittleren Molekulargewichts von A2.

Bei der obigen Definition der Verhältnisse des Molekulargewichts der einzelnen Blöcke werden B1 und A1 als reine Blöcke angenommen. Die Dien-Einheiten und die vinylaromatischen Einheiten in den copolymeren Einheiten werden B1- bzw. A1-Einheiten zugeordnet.

Die Blöcke B1 und B2 in den erfindungsgemässen Copolymeren werden im folgenden als Polybutadienblöcke bezeichnet. Gleiche oder ähnliche Vorteile erreicht man, wenn anstelle der Butadien-Einheiten andere Dien-Einheiten enthalten sind.

In ähnlicher Weise stehen die Blöcke A1 und A2 für Polystyrolblöcke, jedoch können gleiche oder ähnliche Vorteile auch erreicht werden, wenn anstelle der Polystyrolblöcke andere vinylaromatische Monomere, wie alpha -Methylstyrol und Vinyltoluol, dienen.

Die erfindungsgemässen linearen Copolymeren sind aus vier aufeinanderfolgenden abwechselnden Blöcken aufgebaut und werden erhalten durch Polymerisation bei 30 bis 150 DEG C unter einem Druck, der über dem Atmosphärendruck liegen kann, in einem organischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Katalysators in Form eines Metallalkyls oder Metallaryls, wie er üblicherweise bei der Synthese von lebenden Polymeren zur Anwendung gelangt.

Die bevorzugten Katalysatoren sind Lithiumalkyl, worin die Alkylgruppe geradkettig oder verzweigt sein kann und 3 bis 7 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 4 Kohlenstoffatome, enthält. Bevorzugt wird Lithium-sec.-butyl.

Diese Katalysatoren werden üblicher Weise eingesetzt in einer Menge von 0,025 bis 0,20 Gew.-Teilen auf 100 Gew.- Teile Monomere, die zu polymerisieren sind.

Als Lösungsmittel eignen sich speziell n-Hexan und Cyclohexan.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Block-Copolymeren geschieht durch folgende Verfahrensstufen:

1. Butadien und Styrol werden in entsprechenden Mengen gemischt und in Lösung polymerisiert mit Hilfe eines Katalysatorsystems, wie es für die Synthese lebender Polymerer übliche ist, bis zur vollständigen oder im wesentlichen vollständigen Reaktion der Monomeren. Auf diese Weise erhält man ein lebendes Copolymer, welches aus zwei nicht reinen Blöcken B1-A1 aufgebaut ist, d. h., die miteinander verbunden sind über eine copolymerische Kette bestehend aus regellos gebundenen monomeren Einheiten von Butadien und Styrol;
2. das aus der ersten Verfahrensstufe erhaltene Produkt wird mit zudosiertem Butadien umgesetzt bis zur vollständigen oder im wesentlichen vollständigen Polymerisation des Butadiens, wodurch man ein lebendes Copolymer B1-A1-B2 erhält, welches frei oder zumindest im wesentlichen frei ist von polymeren Segmenten aus A1- und B2-Blöcken;
3. das aus der zweiten Verfahrensstufe erhaltene Produkt wird mit zudosiertem Styrol umgesetzt bis zur vollständigen oder im wesentlichen vollständigen Polymerisation des Styrols unter Bildung des lebenden Polymeren A1-B1-A2-B2, welches frei oder zumindest im wesentlichen frei ist von copolymeren Segment aus A2- und B2- Blöcken.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird unter den oben angegebenen Polymerisationsbedingungen durchgeführt, wobei bevorzugt als Lösungsmittel n-Hexan oder Cyclohexan und als Katalysator Lithium-sec.-butyl verwendet und unter adiabatischen Bedingungen und steigenden Temperaturen gearbeitet wird, nämlich beginnend bei etwa 50 DEG C bis etwa 100 DEG C am Ende der Polymerisation.

Wird obiges Verfahren unter diesen Bedingungen durchgeführt, so machen copolymerische Segmente aus regellos gebundenen Butadien- und Styrol-Einheiten 5 bis 15 Gew.-% des gesamten Copolymeren aus.

Die Reaktion wird durch Zugabe eines Stoppers abgebrochen, wie zur Zerstörung des Katalysators, z. B. Methanol, worauf das lineare Block-Copolymere in üblicher Weise gewonnen wird, z. B. durch Abdampfen des Lösungsmittels mit Hilfe eines Dampfstroms und Trocknen des erhaltenen Rückstands.

Auf diese Weise erhält man lineare Copolymere, die aus vier abwechselnden polydien- und polyvinylaromatischen Blöcken aufgebaut sind und sich auszeichnen durch gute mechanische Eigenschaften und Widerstandsfähigkeit gegenüber Oxidation in der Wärme sowie von rheologischen Eigenschaften (geringe Viskositätswerte in der Schmelze und in der Lösung).

Die Erfindung wird an folgenden Beispielen weiter erläutert.

Beispiel 1

In einen wärmeisolierten Stahlreaktor mit mechanischem Rührer und einem Fassungsvermögen von 1 l wurden 11 g 1,3-Butadien (Reinheit besser 99,5%), 12 g Styrol (Reinheit besser 99,5%), 600 g wasserfreies n-Hexan und 0,09 g Lithium- sec.-butyl aufgegeben und das Ganze auf 50 DEG C erwärmt. Nach 40 min erreicht die Temperatur adiabatisch 75 DEG C und die Umsetzung der Monomeren ist praktisch vollständig.

Zu der so erhaltenen Polymer-Lösung wurden 47 g 1,3-Butadien eingespeist und 20 min polymerisiert. Während dieser Zeit stieg die Temperatur plötzlich auf etwa 95 DEG C und die Polymerisation war praktisch beendet.

Zu der so erhaltenen Polymer-Lösung wurden 21 g Styrol gegeben und 15 min polymerisiert. Während dieser Zeit stieg die Temperatur plötzlich auf etwa 100 DEG C, wonach die Polymerisation des Styrols praktisch vollständig war.

Nach dieser Polymerisation wurden 2 cm³ Methanol zugefügt und die Reaktionsmasse auf 60 DEG C abgekühlt und 0,5 g BHT (2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol) und 1 g Triphenylnonylphosphit zugesetzt.

Durch Verdampfen des Lösungsmittels in einem Dampfstrom wurde das Polymere erhalten und der Feststoff im Vakuum 12 h bei 60 DEG C gehalten. Man erhielt 99,9 g des linearen Copolymeren B1-A1-B2-A2 mit einem mittleren Molekulargewicht von MW=70 000. Die einzelnen Blöcke hatten folgende mittlere Molekulargewichte: B1 8000, A1 15 000, B2 32 000 und A2 15 000.

Die für B1 und A1 angegebenen Molekulargewichte beziehen sich auf die reinen Blöcke, d. h. rein von anderen Einheiten; es wird ermittelt am Ende der ersten Polymerisationsstufe. Die Molekulargewichte von B2 und A2 werden durch Gel-Permeationschromatografie ermittelt, und zwar am Ende der zweiten bzw. dritten Polymerisationsstufe.

Auf diese Weise lässt sich feststellen, dass das mittlere Molekulargewicht von B1 gleich ist 0,25 . B2 und das mittlere Molekulargewicht von A1 in etwa gleich ist mit A2.

Die Blöcke B1 und B2 sind über regellos copolymerisierte Segmente enthaltend regellos verbundene monomere Einheiten von Butadien und Styrol, die etwa 10 Gew.-% des gesamten Copolymeren ausmachen, während die Blöcke A1 und B2 und B2 und A2 anscheinend nicht durch derartige copolymerische Segmente verbunden sind. Dies wurde festgestellt durch Bestimmung des Styrolgewichts nach der Oxidation mit OsO₄ (ASTM D 3314).

Beispiel 2

Die mechanischen Eigenschaften des erfindungsgemässen Block- Copolymeren des Beispiels 1 wurden verglichen mit einem Polybutadien/Polystyrol-Copolymeren (AB)₂ aus copolymeren Einheiten der einzelnen Blöcke mit 43 Gew.-% Styrol und einem mittleren Molekulargewicht MW von etwa 75 000 mit einem Schmelzindex von 9 g/min bei 190 DEG C unter einem Druck von 5 kg/cm² oder 3,45 N/cm².

Fig. 1 zeigt ein Diagramm Spannung gegen Last, in welchem die Ergebnisse mit Prüfkörpern aus den beiden zu vergleichenden Produkten angegeben sind, die durch Druckformen bei 180 DEG C unter Kühlung der Presse erhalten worden sind. &cir& - &cir& bezieht sich auf die erfindungsgemässen Copolymeren des Beispiels 1, während die andere Kurve INCREMENT - INCREMENT sich auf die Ergebnisse mit dem bekannten Vergleichsprodukt beziehen.

Aus der Gestalt der beiden Kurven ergeben sich die Eigenschaftsunterschiede der beiden Produkte mit aller Deutlichkeit.

Beispiel 3

Auch hier wurde wieder das Block-Copolymere des Beispiels 1 mit dem bekannten Copolymeren des Beispiels 2 verglichen, wobei die zu prüfenden Polymeren in eine Schmelze folgender Zusammensetzung überführt wurden:

Tabelle 1
EMI11.1

In der folgenden Tabelle 2 sind die für einen Klebstoff wesentlichen Eigenschaften von Massen der Tabelle 1 aus den beiden zu vergleichenden Produkten aufgeführt.

Tabelle 2
EMI12.1

Aus obiger Tabelle ergeben sich die Eigenschaften der mit den erfindungsgemässen und bekannten Copolymeren hergestellten Massen, die im wesentlichen äquivalent sind.

Aus der Tabelle 3 erkennt man die Gegenüberstellung der Oxidationsstabilität der beiden Massen bei 180 DEG C, wobei die Viskosität (mPa . s) bei 180 DEG C nach Brookfield bestimmt worden ist. Der Anstieg der Viskosität ist bei beiden Massen in etwa gleich.

Tabelle 3
EMI12.2

Betrachtet man jedoch die gesamten Ergebnisse mit dem aus Beispiel 1 erhaltenen erfindungsgemässen Block-Copolymeren und den in Beispiel 2 definierten bekannten Polymeren, so ergeben sich die überlegenen mechanischen Eigenschaften für das erfindungsgemässe Produkt, während die Haftungseigenschaften und die Oxidationsbeständigkeit der verglichenen Produkte im wesentlichen vergleichbar sind.

Beispiel 4

Die mechanischen Eigenschaften des erfindungsgemässen Block- Copolymeren des Beispiels 1 wurden mit einem Handelsprodukt "SOLT 162" verglichen, bei dem es sich um ein SBS-Copolymeres enthaltend 40 Gew.-% Styrol mti einem mittleren Molekulargewicht von etwa 150 000 handelte.

Tabelle 4
EMI13.1

Aus obiger Gegenüberstellung ergibt sich, dass die erfindungsgemässen Block-Copolymeren bessere Oxidationsbeständigkeit als die bekannten Produkte besitzen und jedenfalls diese die mechanischen Eigenschaften besser beibehalten als jene.

Beispiel 5

Das in Beispiel 4 angegebene Handelsprodukt wurde ebenso wie das Produkt aus Beispiel 1 in einen

Schmelzkleber überführt. Die Zusammensetzung dieser Schmelzkleber entsprach den Angaben in Tabelle 1. In der Tabelle 5 sind nun die Viskositäten der zu vergleichenden Massen (in mPa . s) bei 180 DEG C angegeben.

Tabelle 5
EMI14.1

Vergleichsbeispiel

Entsprechend dem Verfahren aus Beispiel 1 wurde die Polymerisation durchgeführt mit dem einzigen Unterschied, dass zu Anfang 29 g 1,3-Butadien - anstelle von 11 g nach Beispiel 1 - eingespeist wurden, so dass ein Copolymer aus B1 und B2 mit dem gleichen Molekulargewicht erhalten wurde. Auch hier wurden bei der Bestimmung die B1- und B2-Blöcke als rein angenommen.

In Fig. 2 ist ein Diagramm im Sinne der Fig. 1 gezeigt, worin die Kurve η' - η'' für das erfindungsgemässe Produkt und INCREMENT - INCREMENT für das Vergleichsprodukt angegeben ist. Die besseren mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemässen Produkte ergeben sich deutlich aus diesem Diagramm.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Block copolymer and process for preparing it

Claims of DE3737439

1. Lineares Copolymer guter mechanischer und rheologischer Eigenschaften sowie guter Oxidationsbeständigkeit in der Wärme mit dem Aufbau: B1-A1-B2-A2, worin B1 und B2 Polydienblöcke und A1 und A2 Polyvinylaromaten-Blöcke sind, mit einem mittleren Molekulargewicht von 30 000 bis 250 000, einem Gesamtanteil an monomeren Butadien-Einheiten von 40 bis 80 Gew.-%, in welchem das mittlere Molekulargewicht von B1 das 0,1- bis 0,5fache des mittleren Molekulargewichts von B2 und das mittlere Molekulargewicht von A1 das 0,25- bis 2fache des mittleren Molekulargewichts von A2 beträgt und zwischen B1 und A1 ein copolymeres Segment vorliegt, welches durch regellos verbundene monomere Dien- und Vinylaromaten-Einheiten gebildet ist.
2. Copolymer nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein mittleres Molekulargewicht von 50 000 bis 150 000, einen Gesamtanteil an Butadien-Einheiten von 50 bis 70 Gew.-%, einem mittleren Molekulargewicht von B1 entsprechend dem 0,1- bis 0,3fachen des mittleren Molekulargewichts von B2 und einem mittleren Molekulargewicht von A1 entsprechend dem 0,5- bis 1,5fachen des mittleren Molekulargewichts von A2.
3. Copolymer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass copolymeres Segment 5 bis 15 Gew.-% des gesamten Copolymeren ausmacht.
4. Copolymer nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Dienblöcke Polybutadienblöcke und die Polyvinylaromatenblöcke Polystyrolblöcke sind.
5. Verfahren zur Herstellung der Copolymeren nach Anspruch 1 bis 4, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensstufen:
 - (1) nach dem Verfahren zur Herstellung lebender Polymerer werden dosierte Mengen an monomeren Dien- und Vinylaromaten polymerisiert;
 - (2) in das Produkt der ersten Verfahrensstufe wird eine zudosierte Menge an Dien nach der Art der Herstellung lebender Polymerer einpolymerisiert;
 - (3) in das Produkt der zweiten Verfahrensstufe wird eine zudosierte Menge von Vinylaromaten einpolymerisiert und
 - (4) das Reaktionsprodukt der dritten Verfahrensstufe gewonnen.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Lösungsmittel bei 30 bis 150 DEG C unter einem Druck von Normaldruck oder darüber in Gegenwart eines Katalysators in Form eines Metallalkyls oder Metallaryls durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel n-Hexan oder Cyclohexan verwendet, bei 50 bis 100 DEG C arbeitet, als Katalysator Lithiumalkyl verwendet, dessen Alkylgruppe 3 bis 7 Kohlenstoffatome enthält und der in einer Menge von 0,025 bis 0,20 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Vinyl-+Vinylaromaten-Monomeren verwendet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Dien Butadien und der Vinylaromat Styrol ist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)